Toulouse le 15 Juin 1891

Inscrire le candidat ... Registre (?)

Monsieur le Secrétaire de l'École supérieure de Pharmacie

Paris

Je vous prie de vouloir bien m'inscrire comme candidat au prix triennal Gobley –

Je vous adresse par le même courrier mon travail, fait au laboratoire de Monsieur le Professeur Jungfleisch, ayant pour titre « Recherches sur quelques corps gras d'origine végétale ».

Je vous serais très reconnaissant, Monsieur le Secrétaire, de me dire si au lieu du mémoire imprimé, il est préférable de remettre le mémoire écrit – Dans ce

dernier car je vous l'adresserais immédiatement.

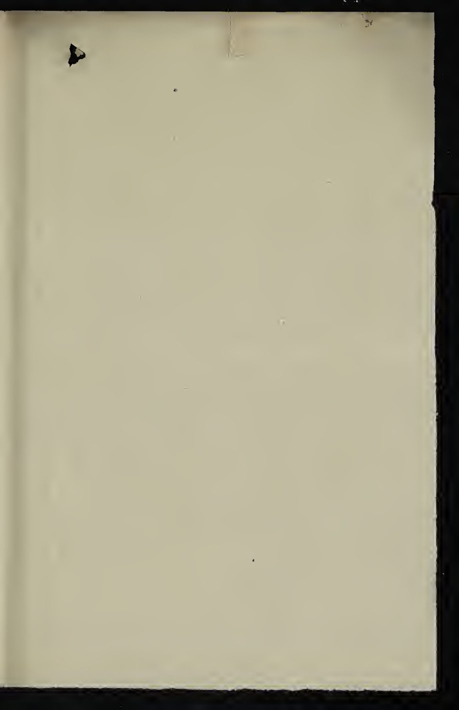
Recevez, Monsieur le Secrétaire, l'assurance de mon respectueux dévouement

E. Gérard

M. E. Gérard.

Allée des Demoiselles 14

Toulouse.



Mémoire présenté pour le prix Ciamal

RECHERCHES

SUR

QUELQUES CORPS GRAS

D'ORIGINE VÉGÉTALE

PAR

Ernest GÉRARD
Pharmacien de 1re classe
Ex-interne, lauréat des Hôpitaux (Médaille d'argent)
Préparateur à l'Ecole supérieure de Pharmacie.
Pharmacien Supérieur

PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
H. JOUVE
15, Rue Racine, 15
—
1891

Prix Gobley 1891 (2)

RECHERCHES

SUR

QUELQUES CORPS GRAS

D'ORIGINE VÉGÉTALE

PAR

Ernest GÉRARD
Pharmacien de 1re classe
Ex-interne, lauréat des Hôpitaux (Médaille d'argent)
Préparateur à l'École supérieure de Pharmacie.
Pharmacien supérieur

PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
H. JOUVE
15, Rue Racine, 15

1891

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR

E. JUNGFLEISCH

Hommage de ma profonde reconnaissance et de mon respectueux dévouement,

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ BOURQUELOT

Hommage de ma vive gratitude.

E. GÉRARD.

INTRODUCTION

Historique. — Avant les mémorables travaux de Chevreul, on n'avait que des idées très vagues et très incomplètes sur la composition chimique des corps gras naturels.

Au commencement de ce siècle, on donnait le nom de *corps gras* à des substances qui brûlent avec une flamme fuligineuse, sont solubles dans l'alcool et ne le sont pas dans l'eau.

Braconnot (1), voulant expliquer la formation des savons déjà entrevue par Berthollet, se bornait à dire vaguement : « Quand on fait agir un acide ou un alcali sur le « suif, les trois principes qui le constituent, c'est-à-dire « le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, qui étaient dans « un état d'équilibre, se séparent et se combinent dans « un autre ordre pour donner naissance à de l'adipocire « et à une huile très soluble dans l'alcool. » Ce nom d'*adipocire* était donné, en général, aux corps gras végétaux, aux cires, à la matière concrète que produit le savon décomposé par un acide, au blanc de baleine, à la cholestérine. Quant à l'*huile très soluble dans l'alcool*, on entendait par là la glycérine découverte par Scheele. en 1779, et qui fut d'abord regardée comme une matière gommeuse particulière à certaines huiles et dont la production était accidentelle.

1. *Ann. de Chim.*, t. LXXXXIII, p. 225.

Telles étaient les notions incomplètes qui, en 1813, servaient à définir les corps gras dont la constitution chimique restait toujours inconnue.

C'est à cette même époque que Chevreul (1) vient par des analyses exactes et méthodiques, dévoiler la composition des corps gras, qui font l'objet de longs mémoires publiés de 1813 à 1823. Les résultats de ces recherches, en dehors des applications pratiques que l'industrie met immédiatement à profit, amènent Chevreul à diviser les corps gras : en corps gras non altérables par les alcalis et non susceptibles de s'y unir (cholestérine, éthal), et en corps gras pouvant être convertis par les alcalis en glycérine et acide gras.

Chevreul étudie ensuite les principaux acides gras et leurs sels, les acides stéarique, margarique, phocénique, butyrique, caproïque, caprique, hircique ; la cholestérine, l'éthal, la cétine, etc.

En comparant les résultats analytiques des principes neutres immédiats et des produits provenant de la saponification, il démontre d'une façon bien évidente que : « lors de la saponification il y a de l'eau fixée et dans les « acides gras hydratés et dans la glycérine. »

Cette observation capitale le conduit aux deux hypothèses suivantes : ou bien, la stéarine, la margarine, l'oléine, etc., « *sont formées d'oxygène, de carbone et d'hy-* « *drogène dans des proportions telles, qu'une partie de leurs* « *éléments représente un acide gras fixe ou volatil, tandis que* « *l'autre portion, plus de l'eau, représente la glycérine;* » ou bien, la stéarine, la margarine, etc., « *sont des espè-* « *ces de sels formés d'un acide gras anhydre, fixe ou vola-* « *til, et de glycérine anhydre.* »

1. Chevreul, *Recherches sur les corps gras d'origine animale*, 1823.

Les remarquables travaux de M. Berthelot (1) sur les alcools polyatomiques viennent décider entre ces deux hypothèses longtemps controversées. Ce savant établit d'une façon indiscutable la véritable constitution des corps gras et leur fonction chimique. En assimilant la glycérine aux alcools, M. Berthelot démontre que les corps gras neutres sont des éthers à acides spéciaux (acides gras proprement dits) combinés à un alcool particulier, la glycérine. En partant de ce principe, il parvient à reproduire synthétiquement la plupart des corps gras naturels.

Dès lors, la définition se présente d'elle-même et l'on peut désormais se faire une idée très nette de ce que l'on entend aujourd'hui par « *corps gras* » : *les corps gras sont des éthers de la glycérine qui, sous l'influence de divers agents chimiques donnent, par fixation d'eau, des acides gras d'une part, de la glycérine de l'autre.*

En général les matières grasses étant des éthers glycériques formés par des acides dont la plupart ont une molécule élevée, possèdent dans leurs propriétés apparentes certains caractères communs qui les font reconnaître à l'instant, tels sont leurs propriétés organoleptiques, leur aspect, leur fusibilité, la nature des taches permanentes qu'elles font sur le papier, leur insolubilité dans l'eau et leur solubilité dans l'éther et les carbures liquides.

Après la découverte de Chevreul, ainsi synthétisée par M. Berthelot, la voie était toute tracée pour l'analyse chimique des diverses matières grasses végétales et animales. Mais les propriétés peu différentes entre deux termes consécutifs de la série des acides gras rendaient très diffi-

1. M. Berthelot, *Chimie fondée sur la synthèse*, t. II, p. 12-164.

cile l'obtention des acides purs dans la saponification des graisses. Aussi, bien des chimistes ont-ils décrit des produits qui, plus tard, ont été reconnus comme formés par des mélanges, en proportions variables, des acides stéarique, palmitique ou autres.

Heintz (1), en 1852, à la suite de recherches minutieuses, a donné une méthode permettant d'obtenir les acides gras purs et de les séparer de leurs homologues voisins. Cette méthode, dont l'application exige de la part de l'expérimentateur, beaucoup de soins et demande un temps considérable, sera décrite dans le cours de mes travaux.

Elle m'a fourni l'occasion d'observer dans l'étude analytique de quelques corps gras végétaux, comme l'huile de semences de *Datura stramonium*, par exemple, la présence de principes n'ayant pas encore été signalés.

Je me propose, dans ce mémoire, d'exposer les résultats de l'analyse chimique de plusieurs matières grasses d'origine végétale. Je me suis surtout attaché à déterminer la composition des acides gras résultant de leur saponification.

J'étudierai successivement l'*huile de semences de Datura stramanium*, les *matières grasses extraites de deux champignons appartenant à la famille des Hyménomycètes* et une *graisse retirée de l'avoine*.

Voici l'ordre général adopté qui se retrouvera dans l'étude de chacun des corps, je donnerai :

1° Le procédé d'extraction ;

2° L'opération de la saponification et l'examen des composés qui en résultent ;

1. Heintz. *Poggend. Ann.*, t. LXXXVII, p. 269 ; t. XC, p. 137 ; t. XCII, p. 429 et 588. — *Ann. de Phy. et de Chim.* 3). t. XXXVII, p. 364.

3° La recherche des produits, comme la cholestérine et la lécithine, qui accompagnent, en général, les corps gras extraits à l'aide des dissolvants.

Avant de commencer cette étude, qu'il me soit permis d'exprimer à mon maître, M. le Professeur Jungfleisch, l'expression de ma profonde reconnaissance pour les savants conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je prie aussi M. le professeur Bourquelot, qui m'a inspiré le sujet de ce travail, de recevoir ici l'expression de ma sincère gratitude pour les nombreux renseignements qu'il m'a donnés pendant le cours de mes recherches expérimentales.

PREMIÈRE PARTIE

HUILE DE SEMENCES DE DATURA STRAMONIUM

CHAPITRE I[er]

EXTRACTION

Les semences de Datura broyées au moulin sont épuisées dans un appareil à lixiviation, par de l'éther à 65°. La solution éthérée, distillée donne un produit huileux qui est ensuite purifié par dissolution dans l'éther de pétrole. La solution abandonnée à elle-même pendant vingt-quatre heures, laisse déposer des produits colorés et résineux. Après filtration et distillation du dissolvant, on obtient une huile limpide, jaune verdâtre, possédant une faible odeur vireuse.

D'après M. Cloëz (1), 100 parties de semences non desséchées donnent 25 grammes d'huile dont la densité à 15°, est 0,9228.

(1) Cloëz. — *Observations et expériences sur l'oxydation des matières d'origine végétale*. Thèse.

CHAPITRE II

SAPONIFICATION

Pour mes recherches analytiques, j'ai presque toujours effectué cette opération en solution alcoolique, la saponification des corps gras neutres devient ainsi plus commode et plus rapide.

Dans une première expérience, 25 grammes d'huile de Datura, additionnés de 50 centimètres cubes d'alcool à 85° et de 5 grammes de soude pure, sont introduits dans un ballon muni de réfrigérant à reflux; après deux heures d'ébullition au bain-marie, l'alcool est distillé, le savon alcalin obtenu est dissous dans l'eau chaude. La solution, acidifiée par l'acide sulfurique dilué, met en liberté les acides gras qui viennent surnager sous la forme d'un liquide huileux se prenant, par le refroidissement, en une masse butyreuse jaunâtre. Le mélange de ces acides, lavé à plusieurs reprises par fusion dans l'eau distillée chaude, fond, après dessication, à 30-31° et se solidifie à 24°.

Les eaux mères acides provenant de cette séparation, augmentées des eaux de lavages, sont saturées par le carbonate de soude. La liqueur est évaporée au bain-marie, presque à siccité. On traite le résidu de cette évaporation par un mélange composé de deux parties d'alcool absolu et d'une partie d'éther à 65°. La solution éthéro-alcoolique, filtrée et évaporée dans le vide, abandonne un pro-

duit sirupeux, légèrement coloré, de saveur sucrée, présentant tous les caractères chimiques de la glycérine, comme le montrent les deux réactions suivantes :

1° Ce résidu donne, sous l'influence de la chaleur et du bi-sulfate de potasse, des vapeurs d'acroléine irritant fortement les yeux.

2° Quelques gouttes de cet extrait sirupeux sont chauffées vers 120° avec une quantité égale d'acide sulfurique concentré et de phénol. Après refroidissement, on reprend par l'eau et on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'ammoniaque, il se forme une coloration rouge carmin.

Les eaux mères de la saponification de l'huile de Datura renferment donc de la glycérine.

CHAPITRE III

COMPOSITION DES ACIDES GRAS

Les acides gras bruts, séparés dans l'opération précédente, sont dissous à chaud dans une solution aqueuse de soude. La solution savonneuse est ensuite précipitée par le sous-acétate de plomb. Le précipité plombique, lavé à l'eau distillée bouillante, est desséché dans le vide, puis pulvérisé et mélangé à du sable lavé. On épuise le tout par de l'éther pur et sec qui dissout les sels de plomb des acides oléique ou linoléique ; les produits ainsi enlevés sont assez abondants.

Le résidu insoluble, provenant de ce traitement, est lavé à plusieurs reprises avec de l'éther sec ; après dessication, il forme un produit très blanc, pulvérulent, constitué par les sels de plomb des acides gras solides (1). Ce précipité, traité par l'acide chlorhydrique dilué et bouillant, donne une substance huileuse se concrétant par le refroidissement en une masse blanche très fusible. Cette dernière, séparée des eaux mères acides, est lavée par fusion dans l'eau chaude. Il est nécessaire de répéter plusieurs fois ces lavages pour enlever les dernières

(1) *Remarque.* J'ai observé qu'une solution fortement chargée d'oléate de plomb dissout une quantité assez notable de sels plombiques formés par les acides gras, bien que ceux-ci soient insolubles dans l'éther pur et sec. Aussi est-il prudent d'abandonner la solution éthérée à elle-même pendant vingt-quatre heures ; au bout de ce temps, la précipitation devient complète.

traces d'acide chlorhydrique, dont la présence serait une cause d'erreur pour les traitements ultérieurs.

Le mélange d'acides gras ainsi obtenu est dissous dans l'alcool à 85° bouillant. Après refroidissement, la liqueur se prend en une bouillie de cristaux aiguillés, incolores, fondant à 57°5, des cristallisations répétées dans l'alcool abaissent le point de fusion du produit à 50°. Les eaux mères alcooliques résultant de ces différentes opérations donnent, par concentration de la solution alcoolique, des cristaux fondant à 58°5.

Pour rendre plus claire, l'exposition des opérations décrites plus loin, je désignerai, par *Fraction* n° 1, les cristaux fondant à 56° et, par *Fraction* n° 2, ceux qui fondent à 58°5.

Cette variation dans les points de fusion des composés ainsi isolés par de simples cristallisations, m'ont conduit à opérer la séparation des divers acides qui les constituent et à essayer d'en déterminer la nature.

Pour cela, j'ai suivi la méthode des précipitations fractionnées indiquée par Heintz (1), méthode que je pourrais appeler classique, en raison des résultats heureux qu'elle m'a donnés dans la séparation des acides gras à molécule élevée.

Avant d'entrer dans le détail des opérations que j'ai effectuées sur les acides bruts de la saponification, quelques mots sont indispensables sur le principe de cette méthode ; elle permet d'obtenir des acides purs et de les isoler de leurs homologues voisins.

A cet effet, Heintz prépare avec les acides gras une solution alcoolique saturée à froid, de façon que rien ne cristallise même à 0° et la précipite partiellement avec

1. *Loc. citat.*

une solution aqueuse concentrée d'acétate de baryte ou de magnésie, de manière à ne précipiter chaque fois que la vingtième partie environ de la solution. Les premiers précipités renferment les acides les plus riches en carbone, les derniers, ceux qui ont l'équivalent le moins élevé. Les précipités isolés sont ensuite traités par l'acide chlorhydrique dilué et bouillant ; les acides, mis en liberté et lavés à l'eau chaude, sont purifiés par des cristallisations répétées dans l'alcool. On peut considérer l'acide comme pur, lorsque le point de fusion ne change pas après plusieurs cristallisations, et, surtout lorsque, par des précipitations successives, l'acétate de baryte ou de magnésie fournit des acides qui ont tous le même point de fusion. Si ce résultat n'est pas atteint, il faut de nouveau appliquer, sur chaque fraction, la méthode des précipitations partielles.

Telle est, dans ses grandes lignes, le principe de la méthode de Heintz que j'ai appliqué dans l'analyse de chaque corps gras.

Je vais maintenant décrire les traitements successifs effectués sur les acides gras solides de l'huile de Datura saponifiée, purifiés des acides oléique et linoléique, et déjà fractionnés par des cristallisations dans lalcool.

(a) *Séparation des acides gras de la Fraction n° 1.* — 2 grammes 80 de la matière cristallisée, fondant à 56°, sont dissous dans une quantité suffisante d'alcool à 90° pour que la dissolution s'effectue facilement à la température du laboratoire. La liqueur alcoolique, portée à l'ébullition, est précipitée partiellement par une solution aqueuse bouillante de 0 gr. 090 d'acétate de baryte pur dans 7 centimètres cubes d'eau distillée. Cette quantité de sel ajoutée correspond au 1/30e environ du poids total des acides gras et ne précipite que le vingtième des aci-

des mis en expérience. Au bout de vingt-quatre heures, le précipité formé est séparé et lavé avec de l'alcool à 90°. On continue, dans les eaux mères alcooliques les précipitations partielles, en opérant toujours dans les mêmes conditions, jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus de précipité.

Dans chacun des sels barytiques insolubles, lavés à l'alcool et desséchés à 100°, on détermine la quantité de baryum et on prend le point de fusion de l'acide gras isolé et soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Mon attention fut immédiatement attirée vers ce fait que les acides isolés des premiers produits précipités fondaient à 54-55°, tandis que les derniers étaient formés par un acide fondant à 52°.

Si l'on a égard aux considérations indiquées par Heintz au sujet de la méthode décrite plus haut, le premier acide devait avoir un poids moléculaire plus élevé que le second. C'est ce qui résulte, en effet, des dosages de baryum effectués sur les produits des différentes précipitations.

Voici ces résultats :

Première précipitation

Matière . . . 0,179 $BaSO^4$ 0,062 Ba °/₀ 20,36
Point de fusion de l'acide = 54°5 — 55°.

Deuxième précipitation

Matière . . . 0,197 $BaSO^4$ 0,068 Ba °/₀ 20,29
Point de fusion de l'acide = 54°5 — 55°.

Troisième précipitation

Matière . . . 0,207 $BaSO^4$ 0,072 Ba °/₀ 20,44
Point de fusion de l'acide = 55°.

Quatrième précipitation.

Matière . . .	0,239	$BaSO^4$	0,082	Ba °/₀	20,17

Point de fusion de l'acide = 55°.

Cinquième précipitation.

Matière . . .	0,237	$BaSO^4$	0,081	Ba °/₀	20,09

Point de fusion de l'acide = 55°.

Sixième précipitation

Matière . . .	0,223	$BaSO^4$	0,076	Ba °/₀	20,10

Point de fusion de l'acide = 55°.

Après la sixième précipitation, les points de fusion et les proportions de baryum changent notablement :

Septième précipitation

Matière . . .	0,214	$BaSO^4$	0,075	Ba °/₀	20,60

Point de fusion de l'acide = 56°5.

Huitième précipitation

Matière . . .	0,203	$BaSO^4$	0,072	Ba °/₀	20,84

Point de fusion de l'acide = 59°.

Neuvième précipitation

Matière . . .	0,324	$BaSO^4$	0,117	Ba °/₀	21,22

Point de fusion de l'acide = 62°.

Dixième précipitation

Matière . . .	0,205	$BaSO^4$	0,074	Ba °/₀	21,11

Point de fusion de l'acide = 62°.

La onzième précipitation me donne un acide fondant à 62°, mais le poids du précipité recueilli est si faible que je ne puis en faire l'analyse.

On voit donc que les premiers produits précipités fon-

dent invariablement à 55°. Pour vérifier s'ils sont constitués par une substance unique ou par un mélange, j'ai dû saponifier de nouvelles quantités d'huile de Datura. Dans chaque expérience, j'ai obtenu, lors de la séparation des acides gras solides, ce même principe fondant à 55° et dont les sels barytiques contenaient des proportions de baryum égales à celles que j'ai trouvées dans les précipitations précédentes.

J'ai pu recueillir, par des opérations successives portant sur de nombreuses saponifications, deux grammes de ce produit fondant à 55°, et je l'ai, de nouveau, soumis à des précipitations partielles avec l'acétate de baryte. Les sept précipités, ainsi séparés, étaient tous formés par le même acide sans changement dans le point de fusion.

Il s'agit donc bien d'un principe défini et non d'un mélange, puisqu'il n'a pas été possible, par de nouveaux fractionnements, de le dédoubler en acide gras d'un point de fusion différent, même après cristallisation dans des dissolvants divers, comme l'éther ordinaire, la benzine, l'éther de pétrole.

Avant d'aborder l'étude de ce principe particulier, examinons les résultats fournis par les analyses des deux derniers précipités (9e et 10e précipitation): on constate que ces sels renferment la même quantité de baryum que le palmitate qui, théoriquement, contient 21,17 de Ba °/₀. De plus, l'acide qu'ils fournissent a précisément le point de fusion de l'acide palmitique pur (62°).

Les précipitations (7e) et (8e) sont constituées par des mélanges ; j'ai pu, en effet, par une série de cristallisations, faire varier le point de fusion des acides qui les composent.

(b). *Séparation des acides gras de la fraction n° 2.*

Cette fraction, à laquelle j'ai ajouté les produits cristallisés similaires fondant à 58°5 provenant de plusieurs saponifications, a été soumise aux traitements identiques à ceux de la fraction n° 1.

On sépare ainsi, par des précipitations partielles, 14 produits successifs.

Je mentionne, dans le tableau suivant, les points de fusion des acides isolés et purifiés par cristallisation dans l'alcool à 85°,

1re	précipitation.	Point de fusion de l'acide =	55°
2e	—	—	55°
3e	—	—	59°
4e	—	—	59°5
5e	—	—	61°5
6e	—	—	62°
7e	—	—	62°
8e	—	—	62°
9e	—	—	62°
10e	—	—	62°
11e	—	—	62°
12e	—	—	62°
13e	—	—	62°
14e	—	—	62°

Les solutions alcooliques des fractions n° 1 et n° 2, ne donnnant plus aucun précipité par l'acétate de baryte, même après saturation de la liqueur par l'ammoniaque, sont distillées. Une fois que l'on a chassé, par évaporation, les dernières traces d'alcool, le résidu est traité par l'acide chlorhydrique dilué et bouillant. Il se sépare une très petite quantité d'un acide fondant à 60-61° qui provient des sels de baryte légèrement solubles dans l'alcool.

La saponification de l'*huile de semences de Datura Stramonium* donne donc de l'*acide palmitique* et un *acide organique particulier fondant à 55°*.

C'est ce produit que je vais maintenant étudier.

(c). *Recherches sur l'acide gras cristallisé fondant à* 55°.

J'ai, tout d'abord, isolé une certaine quantité de cette substance par les procédés indiqués plus haut, en opérant séparément sur plusieurs saponifications.

Toutes les fractions obtenues, dont l'acide fondait invariablement à 55°, ont été réunies; afin d'être certain que le produit résultant était pur et exempt de tout mélange, je l'ai de nouveau soumis à des précipitations partielles.

L'acide, séparé dans chacun de ces différents fonctionnements, avait un point de fusion invariable toujours compris entre 54°5-55°. Pour priver ce principe immédiat des traces de matières colorantes qui l'accompagnent encore après plusieurs cristallisations dans l'alcool, on l'a dissous dans l'éther de pétrole pur et sec (1). La solution éthérée, filtrée après quelques jours de repos, a donné par concentration de la liqueur des cristaux complètement incolores. Enfin, ces derniers ont été recristallisés dans l'alcool à 90°.

Après ces divers traitements, l'acide spécial provenant de la saponification de l'huile de Datura, pouvait être considéré comme pur. On a, tout d'abord, pratiqué l'analyse élémentaire sur plusieurs échantillons de ce produit, préparé avec le plus grand soin et desséché à 100°.

1. Cette purification à l'éther de pétrole m'a toujours permis d'obtenir même dans la saponification de corps gras naturels très colorés des acides gras en cristaux d'une blancheur parfaite.

1re Analyse.

Matière.	0 gr. 2145
CO^2	0 gr. 5940
HO	0 gr. 2450

	trouvé
C 0/0	75,51
H 0/0	12,69

2e Analyse.

Matière	0 gr. 260
CO^2	0 gr. 717
HO	0 gr. 296

	trouvé
C 0/0	75,20
H 0/0	12,60

Si on examine ces résultats, on voit qu'ils se rapportent à ceux d'un acide gras de formule $C^{34}H^{34}O^4$, c'est-à-dire d'un produit isomère de l'acide margarique, dont la composition centésimale théorique est :

	Calculé pour $C^{34}H^{34}O^4$
C 0/0	75,55
H 0/0	12,59

D'autre part, si on se reporte aux analyses, exposées plus haut, des sels de baryte provenant des premiers précipités séparés dans les fractionnements des acides gras solides, on constate que les proportions de baryum trouvées se rapprochent de la quantité de baryum théorique contenu dans un sel de formule : $C^{34}H^{33}BaO^4$ (1).

1. Nous avons vu que les dosages des six premiers précipités de la fraction n° I, nous ont donné respectivement 20.36, 20.29, 20.44, 20.17, 20.09 et 20.10 de Ba 0/0 ; la formule $C^{34}H^{33}BaO^4$ exigeant 20.29 de Ba 0/0.

En conséquence, les chiffres trouvées dans l'analyse quantitative des sels de baryte viennent corroborer les résultats donnés par la combustion.

Mes recherches sur cet acide ne se bornèrent pas là ; je montrerai, une fois de plus, par l'étude des composés de cet acide que c'est bien un principe immédiat nouveau, non encore signalé, isomère de l'acide margarique.

Je dois faire remarquer qu'on pourrait déjà supposer que ce composé, qui se retrouvait d'une façon constante dans les premiers précipités barytiques, devait avoir un poids moléculaire plus élevé que l'acide palmitique précipité en dernier lieu. Cette première hypothèse était, en effet, dictée par le principe même de la méthode de Heintz.

Jusqu'ici la présence dans le règne végétal de l'acide margarique était considéré comme douteuse. En 1852, Heintz (1) a émis l'opinion que l'acide margarique de Chevreul, fusible à 60°, était un mélange de 90 0/0 d'acide palmitique et de 10 0/0 d'acide stéarique. Depuis cette époque, bien des chimistes ont signalé dans divers produits naturels, la présence d'un acide de formule $C^{34}H^{34}O^{4}$. D'après Heintz, tous les composés ainsi décrits peuvent être séparés, sinon par des cristallisations répétées, du moins au moyen des précipitations fractionnées, en acide stéarique fondant à 70° et en acide gras plus fusible.

Avant de poursuivre l'étude des propriétés physiques et chimiques de l'acide particulier retiré de l'huile de Datura, je crois utile de dire quelques mots de l'acide margarique de synthèse.

Köhler (2), le premier l'a obtenu, à l'état impur, en

1. *Ann. de Poggend.*, t. LXXXVII, p. 553.
2. *Zeitsch. für die gesamnten Naturwis*, t. VII, p. 352.

chauffant à 140° le cétylsulfate de potasse avec du cyanure de potassium renfermant de l'alcali libre.

Becker (1), en 1857, a obtenu en partant du cyanure de cétyle un acide margarique impur fondant à 52-53°, que Heintz (2), a séparé par des fractionnements, en un acide plus riche en carbone dont il n'a pu déterminer la nature et en acide margarique de composition $C^{34} H^{34} O^{4}$ fondant à 59°9. Ce dernier acide avait tous les caractères d'un principe immédiat pur, car il n'a pas été possible de le dédoubler en acide gras d'un point de fusion différent.

Enfin, en 1879, Krafft (3) a préparé un acide jouissant des mêmes propriétés en oxydant l'acéto-stéarone. Son produit fondait à 59°8.

Si succinctes que soient les descriptions données de ces acides, elles suffisent cependant pour ne pas permettre de confondre les produits auxquels elles s'appliquent avec l'acide de l'huile de Datura.

L'acide gras que je viens de faire connaître et que je propose de désigner sous le nom *d'acide daturique* est donc nouveau. Je passe maintenant à l'examen de ses principales propriétés et de plusieurs composés qui en dérivent. Cette étude viendra encore confirmer la composition de ce principe particulier.

L'acide daturique constitue des cristaux blancs aiguillés, sans odeur, fondant à 55° et se solidifiant à 53° en don-

1. *Ann. de Phys. et de Chim.*, [3] t. LII, p. 340.
2. *Poggend. Ann.*, t. CII, p. 257.
3. Krafft. *Bulletin Société chimique*, t. XXXIII, p. 542. Pour passer d'un acide de formule générale $C^{2n}H^{2n}O^{4}$ à l'homologue immédiatement inférieur, Krafft soumet à la distillation un mélange d'acétate de baryum et du sel de baryum de l'acide pris pour point de départ, ce qui lui fournit une acétone de formule $C^{2n+2} H^{2n+2} O^{4}$; en oxydant cette dernière par l'acide chromique, ce chimiste la dédouble en acide acétique et en acide gras $C^{2n-2} N^{2n-2} O^{4}$. En suivant cette marche, Krafft a pu descendre de l'acide stéarique à l'acide nonylique en $C^{18} H^{18} O^{4}$.

nant des écailles cristallines. Insoluble dans l'eau, assez peu soluble dans l'alcool à 90° froid, mais très soluble dans l'alcool bouillant, l'éther ordinaire, la benzine et le chloroforme, moins soluble dans l'éther de pétrole.

Sa solution alcoolique rougit fortement le papier de tournesol, elle décompose à l'ébullition les carbonates alcalins. Par refroidissement de la liqueur alcoolique bouillante, il se dépose en partie et cristallise en fines aiguilles groupées en aigrettes ou en faisceaux.

Daturate neutre de potasse $C^{34}H^{33}KO^4$. — Ce sel se prépare en faisant digérer à chaud 2 grammes d'acide daturique avec 1 gramme de potasse pure dissoute dans 40 centimètres cubes d'eau. La solution limpide à chaud, donne, par le refroidissement, une masse gélatineuse, au sein de laquelle se forme, après un temps très long, des grains cristallins transparents de daturate neutre de potasse. Ce sel est soluble dans une petite quantité d'eau bouillante, la solution mousse par l'agitation et se précipite quand on y ajoute du sel marin. L'addition d'une grande quantité d'eau le décompose en mettant de l'alcali en liberté.

Daturate acide de potasse $C^{34}H^{33}KO^4, C^{34}H^{34}O^4$. — Il s'obtient en précipitant la solution aqueuse concentrée et bouillante du sel neutre par 2 à 3000 parties d'eau chaude. La liqueur se trouble, devient gélatineuse et donne, par un repos prolongé, des lamelles incolores, cristallisées et très légères. Ces cristaux recueillis forment, après dessication, des lames cornées transparentes cristallisant dans l'alcool à 95° bouillant.

L'analyse de ces cristaux, désséchés à 100°, donnent :

Matière		0,451
KSO^4		0,067
	trouvé	Calculé pour $C^{34}H^{33}KO^4, C^{34}H^{34}O^4$
K % . .	6,65	6,74

Le résultat répond bien à la formule du daturate acide. L'éther lui enlève de l'acide daturique (1) et transforme ce sel acide insoluble dans l'eau en sel neutre soluble dans une petite quantité d'eau bouillante.

Daturate neutre de soude $C^{34}H^{33}NaO^{4}$. — Une solution alcoolique d'acide saturique est traitée à l'ébullition par une solution aqueuse concentrée de carbonate de soude, tant qu'il y a effervescence. Le produit, évaporé à siccité au bain-marie, est pulvérisé, puis repris par l'alcool à 95° bouillant. La liqueur alcoolique, en se refroidissant, se prend en une gelée cristallisant difficilement. Au bout de quelques jours, il se forme des petits cristaux mamelonnés transparents que la dessiccation transforme en un produit blanc pulvérulent. En présence d'un excès d'eau, le daturate de soude se conduit comme le sel correspondant de potasse. Le chlorure de sodium le sépare également de sa solution aqueuse.

Daturate acide de soude $C^{34}H^{33}NaO^{4},C^{34}H^{34}O^{4}$. — Il se forme comme le sel acide de potasse en donnant des lames très légères, translucides, solubles dans l'alcool bouillant. Cette solution, par le refroidissement, laisse déposer des aiguilles incolores microscopiques. A l'état sec, le bi-saturate de soude est en écailles brillantes possédant un éclat nacré que ce sel perd bientôt.

Analyse

Matière.	0,425
$NaSO^{4}$	0,055

	trouvé :	Calculé pour $C^{34}H^{33}NaO^{4},C^{34}H^{34}O^{4}$:
Na °/₀	4,19	4,09

1. Je me suis assuré du point de fusion de cet acide qui est invariablement de 55°.

Daturate de baryte $C^{34}H^{33}BaO^4$ (1). — On le prépare en précipitant une solution alcoolique de l'acide gras par une solution aqueuse d'acétate de baryte pur et cristallisé, c'est-à-dire que l'on opère exactement comme on a fait pour la séparation de l'acide daturique dans les produits de la saponification. Le précipité, après plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant, donne une poudre très légère, cristalline, formée de fines aiguilles diversement groupées. L'eau ne le mouille pas, à moins qu'on ne l'ait, au préalable, humecté de quelques gouttes d'alcool.

Ce sel est blanc, anhydre, insoluble dans l'eau et dans l'éther, à peu près insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant.

J'ai montré précédemment que les nombreuses analyses, effectuées sur les sels de baryte résultant des divers fractionnements, répondent à la formule $C^{34}H^{33}BaO^4$.

Daturate de zinc. — $C^{34}H^{33}ZnO^4$. Une solution alcoolique de daturate de soude est traitée par de l'acétate de zinc dissous dans l'alcool à 60° ; le précipité obtenu, lavé avec de l'alcool à 80°, est dissous dans l'alcool bouillant. Le daturate de zinc cristallise, par refroidissement de la liqueur, en aiguilles semblables à celles du daturate de baryte. Comme ce dernier sel, il est blanc, anhydre, insoluble dans l'eau et dans l'éther, mais il est un peu plus soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant.

Analyse

Matière.		0,449
$ZnSO^4$		0,106
	trouvé	Calculé pour $C^{34}H^{33}ZnO^4$
Zn °/₀	10,88	10,77

1. On peut aussi le préparer en précipitant une solution alcoolique d'un daturate alcalin par le chlorure de baryum.

Daturate de magnésie $C^{34}H^{33}MgO^4$. — Il se prépare comme le sel de zinc et cristallise d'une solution alcoolique bouillante en aiguilles microscopiques groupés en étoiles. A l'état sec, ce sel forme une poudre blanche, cristalline et très légère ; elle fond entre 135° et 140°, sans se décomposer, en donnant une masse vitreuse transparente. Une fois fondu, il conserve cet aspect sans s'altérer.

Le daturate de magnésie cristallise sans eau, insoluble dans l'éther et dans l'eau qui ne le mouille pas, plus soluble dans l'alcool froid que les sels correspondants formés par la baryte et le zinc.

Analyse

	Matière.	0,5245
	$MgSO^4$	0,118
	trouvé	Calculé pour $C^{34}H^{33}MgO^4$
Mg %	4,49	4,27

Daturate de cuivre. $C^{34}H^{33}CuO^4$. Pour l'obtenir, on traite une solution alcoolique d'acide daturique par de l'acétate neutre de cuivre dissous dans l'alcool à 60°. Le précipité formé est redissous dans l'alcool à 90° bouillant; par refroidissement, il se dépose des cristaux aiguillés, très fins. Après dessication, on obtient une poudre cristalline, légère, granuleuse, de couleur bleu-verdâtre; elle fond à une température élevée en une liqueur verte plus foncée, mais en partie altérée.

Ce sel est anhydre, insoluble dans l'eau et dans l'éther, à peine soluble dans l'alcool à 90° froid, un peu plus soluble dans l'alcool bouillant. L'essence de térébenthine, chaud, en dissout une petite quantité.

Analyse

Matière		0,386
CuO		0,052
	trouvé	Calculé pour $C^{34}H^{33}CuO^{4}$
Cu °/₀	10,75	10,55

Daturate neutre de plomb. $C^{34}H^{33}PbO^{4}$. — Une solution alcoolique de daturate neutre de soude est précipitée par une solution aqueuse concentrée d'acétate neutre de plomb, additionnée de quelques gouttes d'acide acétique. Cette précaution est indispensable pour éviter la formation d'un sel basique. Le précipité obtenu, lavé à l'eau distillée, est desséché dans le vide. C'est un produit blanc, pulvérulent et amorphe, il est très lourd, l'eau ne le mouille pas. Insoluble à froid, dans l'alcool et l'éther sec, très peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillante. Le daturate neutre de plomb fond à 104°-105°, sans subir de décomposition, et donne un liquide visqueux et à demi-transparent.

Matière.		0,298
$PbSO^{4}$		0,128
	trouvé	Calculé pour $C^{34}H^{33}PbO^{4}$
Pb°/₀	27,51	27,78

Daturate d'argent $C^{34}H^{33}AgO^{4}$. — On précipite une solution aqueuse de daturate de soude par une solution d'azotate d'argent, il se forme un produit blanc, très volumineux, qui, à l'état humide, est très altérable à la lumière et devient gris sale au bout de très peu de temps.

Il cristallise, dans l'alcool concentré et bouillant, en

fines aiguilles microscopiques formant des agglomérations sphériques transparentes. Après dessiccation dans le vide, il se présente sous la forme de petites écailles nacrées qui se conservent bien à la lumière.

Le daturate d'argent, insoluble dans l'eau et dans l'éther, est soluble, à chaud, dans l'ammoniaque qui l'abandonne par refroidissement et évaporation lente de la solution en lamelles cristallines. Ce dernier composé, examiné au microscope, est formé de cristaux indistincts, très petits, irréguliers et ramifiés.

Daturate d'éthyle (éther éthylique) $C^4H^4(C^{34}H^{34}O^4)$. — On dissout deux grammes d'acide daturique pur dans 10 grammes d'alcool à 95°. La solution, maintenue à une température de 50° environ, est traversée par un courant d'acide chlorhydrique pur et bien desséché. Quand la solution alcoolique est saturée de ce gaz, on la chauffe au bain-marie pour chasser l'acide chlorhydrique en excès et le chlorure d'éthyle formé. On additionne ensuite le produit d'eau distillée, l'éther formé vient surnager sous forme d'une couche huileuse ne se solidifiant qu'après refroidissement complet.

Le produit ainsi séparé est lavé à l'eau tiède pour enlever les dernières traces d'alcool, essoré et desséché dans le vide. Pour éliminer l'acide gras non éthérifié, on le mélange avec une petite quantité de chaux éteinte et on épuise le tout par de l'éther sec qui n'enlève que le daturate d'éthyle et laisse le daturate de chaux. La solution éthérée filtrée donne, par évaporation, le produit purifié.

Le daturate d'éthyle, dissous dans l'alcool concentré et bouillant, cristallise, par refroidissement de la liqueur, en longues aiguilles brillantes et très fragiles. Ces cristaux, recueillis sur un filtre, se feutrent et donnent, par

la dessiccation dans le vide, de grandes lames translucides et fondant facilement à la chaleur de la main.

La formule de ce composé est nettement établie par les résultats de la combustion.

	Analyse
Substance	0,367
CO^2	1,027
HO	0,425

	trouvé	Calculé pour $C^4H^4(C^{34}H^{34}O^4)$
C %	76,31	76,54
H %	12,86	12,75

Le daturate d'éthyle fond à 27° et se solidifie à 25°. Des cristallisations répétées dans l'alcool et dans l'éther ne font pas varier son point de fusion. La potasse en solution aqueuse le décompose très difficilement ; la potasse alcoolique ne le saponifie complètement que par une ébullition prolongée.

Le sel de potasse, résultant de ce traitement, est séparé de la solution alcoolique ; traité par l'acide chlorhydrique dilué, il donne un acide gras fondant toujours à 55° et présentant tous les caractères de l'acide daturique.

En présence de ce dernier fait, je crois qu'il n'est pas possible d'émettre des doutes sur l'existence et la nature de l'acide daturique, puisque, même par la formation de son éther éthylique, purifié par plusieurs cristallisations, on ne peut faire varier son point de fusion.

Daturate de méthyle (éther méthylique) $C^2H^2(C^{34}H^{34}O^4)$. — Ce dérivé se prépare comme le composé précédent en substituant l'alcool méthylique (1) à l'alcool éthylique. Il

1. Dans cette opération, je me suis servi d'alcool méthylique de densité 0,84, c'est-à-dire contenant 90 0/0 d'alcool méthylique pur.

cristallise, comme l'éther éthylique correspondant, en aiguilles formant des lames transparentes, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Sous l'action de la potasse aqueuse et de la potasse alcoolique, il se conduit comme le daturate d'éthyle.

Il fond à 30° et se solidifie à 28°.

On voit, dans l'étude des composés que je viens de décrire, l'analogie étroite qui existe entre les dérivés de l'acide daturique et ceux de ses deux homologues voisins, l'acide stéarique et palmitique, analogie qui, du reste, se retrouve dans les acides gras possédant une molécule élevée.

Je passe maintenant à l'exposé des opérations qui m'ont permis d'obtenir l'acétone et le dérivé monobromé de l'acide daturique.

Daturone. Acètone de l'acide daturique $C^{66}H^{66}O^{2}$. — Pour l'obtenir, j'ai eu recours à deux procédés généraux de préparation des acétones.

D'après la première méthode (1), l'acide daturique est additionné de chaux éteinte en excès ; le mélange est placé dans une cornue en verre et chauffé à feu nu en élevant progressivement la chaleur. Il est préférable de n'opérer à la fois que sur une petite quantité de matière et de répéter cette manipulation. Dans ces conditions, il distille un produit huileux qui se solidifie immédiatement en une masse compacte presque blanche, mélangée de carbures d'hydrogène liquides et odorants.

Par le second procédé qui a servi à M. Maskelyne (2) pour obtenir la palmitone, on distille l'acide gras pur et sec avec un quart de son poids de chaux vive. Mais le pro-

1. Ce procédé a été employé par M. Piria pour préparer la palmitone, acétone de l'acide palmitique, (*Compt. Rend.*, t. XXXIV, p. 140).

2. *Chem. Soc. Quart. Journ.*, t. VIII, p. 1.

duit distillé que j'ai ainsi obtenu était beaucoup plus coloré et le résidu de la cornue était plus abondant.

A mon avis, je crois qu'il faut donner la préférence au premier procédé décrit, puisque, par ce moyen, on recueille une substance plus pure et dont la distillation est plus facile et plus régulière.

Dans le but de purifier la matière provenant de cette distillation sèche, on la dissout dans l'alcool à 90° bouillant. La liqueur filtrée laisse déposer, par le refroidissement, de grandes lames cristallines incolores. Ce dernier produit est soumis à de nouvelles cristallisations dans l'éther sec et ensuite dans l'alcool à 95°.

Les cristaux, desséchés à 100°, donnent à la combustion les résultats suivants :

Première analyse

Matière	0,225	
CO^2	0,681	
HO	0,290	
	trouvé	Calculé pour $C^{66}H^{66}O^2$
C %.	82,53	82,84
H %.	14,31	13,84

2e Analyse.

Matière.		0,337
CO^2.		1,022
HO		0,430
	trouvé	Calculé pour $C^{66}H^{66}O^2$
C 0/0.	82,70.	82,84
H 0/0.	14,25.	13,84

Ces chiffres correspondent bien à la formule de l'acétone de l'acide daturique, $C^{66}H^{66}O^2$, formée par l'équation :

$$2\ C^{34}H^{34}O^{4} - C^{2}O^{4},\ H^{2}O^{2} = C^{66}H^{66}O^{2}.$$

La *daturone* se présente en belles paillettes brillantes, d'un éclat nacré, sans odeur, fondant à 75°5-76°, elle est insoluble dans l'eau, insoluble à froid dans l'alcool à 75°, soluble dans l'alcool bouillant qui le dépose entièrement par le refroidissement. L'éther, la benzine et le chloroforme la dissolvent facilement. Elle ne se combine pas au bisulfite de soude.

Acide monobromodaturique. — Après bien des tâtonnements et des essais infructueux, j'ai réussi à obtenir, à l'état de pureté, le dérivé monobromé de l'acide daturique.

Voici le détail de mes opérations :

J'ai chauffé vers 130° ou 140°, en tube scellé pendant 16 à 18 heures, 4 gr. d'acide daturique avec 2 gr. 50 de brome et 20 gr. d'eau distillée. Après refroidissement, le tube a été ouvert, la couleur du brome était en partie disparue. Au-dessus de l'eau surnage une masse très fusible, de couleur jaune brune. Ce produit, jeté sur un filtre mouillé, est lavé à l'eau distillée froide ; on complète les lavages par fusion du composé dans l'eau chaude. Les eaux mères, provenant de cette opération, sont très acides. La matière brute, desséchée dans le vide, fond à 45-47°.

Pour séparer l'acide daturique non altéré, on dissout cette substance dans 80 gr. d'alcool à 80°, et on refroidit la solution à — 10° ; dans ces conditions, la plus grande partie de l'acide gras non altéré cristallise. La liqueur alcoolique, séparée par le filtre des cristaux formés, est fortement colorée en jaune ; on la place sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique, la solution se concentre lentement et laisse déposer des cristaux peu colorés fon-

dant à 41-42°. Quand le dépôt ne paraît plus augmenter, les eaux mères filtrées sont évaporées dans le vide. On obtient de cette façon une masse butyreuse, brune, n'ayant aucune apparence cristalline ; elle fond à 35-36°.

C'est ce dernier produit qui se forme en plus grande quantité dans l'action du brome sur l'acide daturique.

J'ai analysé successivement les cristaux fondant à 41-42°(A), déposés dans la première concentration, et le produit butyreux des eaux mères alcooliques fondant à 35-36° (B).

Voici ces résultats :

1° Analyse des cristaux (A).
(Dosage du Brome par le procédé Carius).

Substance		0,289
Bromure d'argent		0,114
	trouvé	Calculé pour $C^{34}H^{33}BrO^{4}$
Brome 0/0	16,7	22,9

On voit que les chiffres trouvés ne correspondent pas à ceux de l'acide monobromé. Nous avions donc très probablement affaire à un mélange du dérivé bromé avec de l'acide daturique non altéré.

2° Analyse du produit (B).
(Dosage du Brome par le procédé Carius).

Substance		0,385
Bromure d'argent		0,201
	trouvé	Calculé pour $C^{4}\ H\ BrO^{4}$
Brome 0/0	22,1	22,9

Les résultats de l'analyse du produit (B), provenant des eaux mères alcooliques, se rapportent bien à la composition théorique du dérivé monobromé de l'acide daturique.

Cet acide monobromodaturique est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool froid, l'éther ordinaire et la benzine. J'ai essayé, sans succès, de le faire cristalliser dans ces différents dissolvants ; ces derniers l'abandonnent, par évaporation, sous la forme d'une matière de consistance butyreuse fondant invariablement à 35°-36°.

La solution alcoolique de ce dérivé monobromé décompose, à la chaleur du bain-marie, une solution aqueuse concentrée de carbonate de soude pur et donne un savon de soude, très soluble dans l'eau et l'alcool, moussant par l'agitation.

Le *monobromodaturate de soude* est un produit visqueux, jaune brun, incristallisable dans l'alcool.

De l'étude des différents composés formés avec l'acide daturique, on peut conclure que ce principe particulier retiré de l'huile de Datura est un acide monobasique appartenant à la série grasse.

La composition des daturates neutres est représentée par la formule générale = $C^{33}HMO^{4}$.

Les sels à base d'alcali sont solubles dans une petite quantité d'eau bouillante et cette solution se prend en gelée par le refroidissement, ils sont très peu solubles dans l'eau chargée de sel marin, insolubles dans l'éther pur, très solubles dans l'alcool. Un excès d'eau transforme les sels alcalins neutres en sels acides avec mise en liberté d'alcali. Avec les autres bases, l'acide daturique donne des sels insolubles dans l'eau et dans l'éther ; ces derniers composés s'obtiennent, d'une manière générale, par double décomposition entre les daturates alcalins et les sels des différents oxydes métalliques.

On voit donc que *l'acide daturique*, intermédiaire entre

l'acide palmitique et l'acide stéarique, présente des propriétés fort analogues ; toutefois son point de fusion est notablement inférieur à celui du plus fusible de ses deux homologues voisins.

Enfin, les résultats analytiques de tous ses composés ne permettent pas de révoquer en doute la composition de ce principe défini que je n'ai pu dédoubler soit par des précipitations fractionnées, soit par des expériences sur ses différents dérivés.

En résumé les acides gras solides résultant de la saponification de l'huile de Datura, sont donc exclusivement composés par un acide isomère de l'acide margarique, c'est-à-dire l'acide daturique, et par de l'acide palmitique.

CHAPITRE IV

RECHERCHE DE LA CHOLESTÉRINE

C'est d'une époque toute récente que la présence presque générale de la cholestérine a été décélée dans les corps gras végétaux extraits à l'acide de dissolvants, grâce surtout aux travaux de MM. Heckel et Fr. Schlagdenhauffen. Aussi je crois utile de rappeler brièvement l'historique de cette partie analytique.

La cholestérine animale, très répandue dans les liquides et les tissus de l'économie, a été découverte en 1775, par Conradi; Chevreul, en 1815, a caractérisé son espèce chimique et enfin M. Berthelot a défini sa fonction chimique.

Sa formule est $C^{52}H^{44}O^{2}$; elle fond à 145°, son pouvoir rotatoire est à gauche de : $\alpha_D = (-32°)$.

D'autres variétés de cholestérine, ou plutôt d'isomères, ont été signalés dans le règne végétal. Je ne mentionnerai pas dans cette courte bibliographie, une cholestérine particulière que M. Tanret a retiré de l'ergot de seigle ; j'en ferai plus loin l'objet d'une description particulière, lors de l'analyse de matières grasses provenant des champignons : celles-ci contenant un produit identique à celui de M. Tanret.

En 1878, Hesse (1) a extrait de la fève de Calabar une

1. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1878, p. 246, et *Liebig's Ann. Chem*, t. CCXI, p. 283.

substance qu'il a appelée phytostérine, fondant à 132°-133° et ayant un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = (-32°5)$, elle est semblable à la cholestérine retirée des pois par Beneke et à la paracholestérine de Reinke et Rodewald, extraite de l'Œthalium septicum.

M. A. Arnaud (1), en 1886, a montré que le produit isolé de la carotte par Husemann et appelé « hydrocarotine » n'est en réalité que de la cholestérine végétale.

En 1889, M. F. Marius Zuco (2) a retiré de la poudre de fleurs de Chrysanthemum Cinerariæ folium une cholestérine spéciale de formule $C^{56}H^{48}O^2$, qui serait, par conséquent, un homologue supérieur de la cholestérine ordinaire.

Tous ces produits possèdent, comme la cholestérine animale, la réaction générale caractéristique suivante: une parcelle du produit en solution chloroformique, traitée par un égal volume d'acide sulfurique concentré, se colore en rouge sang, la coloration vire ensuite au bleu violacé ou verdâtre, surtout en présence du chlorure ferrique (3).

MM. Heckel et Schlagdenhauffen (4), frappés de l'analogie qui existe entre cette réaction et celles que donnent certains corps au moyen des dissolvants, furent amenés à rechercher si ces phénomènes étaient dus à un même principe contenu dans ces corps. Leur hypothèse devint bientôt une réalité: ils retirèrent de plusieurs matières grasses d'origine végétale une substance cristallisée

1. *Acad. des Sc.* [102], 1319, 1886.
2. *Gazetta chimica Italiana*, t. XIX, 1889, p. 209.
3. D'après Zwenger, cette coloration est due à la formation de trois carbures isomères représentant de la cholestérine, moins les éléments de l'eau. L'auteur a pu séparer ces trois produits qu'il désigne sous le nom de cholestériniline a, b, c. (*Journ. fur prakt. Chem.*, t. XLVI, p. 446 et t. XLVIII, p. 98).
4. *Ac. des sc.*, 102, 1317, 1886.

ayant toutes les propriétés de la cholestérine et donnant la réaction caractéristique que j'ai décrite.

Depuis cette époque, d'autres chimistes sont arrivés aux mêmes conclusions dans l'étude analytique de certains corps gras.

En suivant cet ordre d'idées, j'ai recherché la présence de la cholestérine dans l'huile de semences de Datura de stramonium extraite au moyen de l'éther de pétrole.

A cet effet, je saponifie 25 grammes d'huile par la potasse alcoolique, l'excès d'alcali est ensuite saturé par un courant d'acide carbonique. Après distillation de l'alcool, on dessèche le savon obtenu à une température comprise entre 40° et 45°, on le pulvérise et on le mélange à du sable lavé. Le tout est épuisé par de l'éther sec. La solution éthérée, qui en résulte, est faiblement colorée et donne, par évaporation du dissolvant, une petite quantité de cristaux aiguillés, on dissout ces derniers dans l'alcool à 90° bouillant. Par refroidissement, on obtient quelques cristaux sous forme de tables rhomboïdales transparentes à cassure irrégulière sur les angles. Cette forme cristalline est bien celle de la cholestérine ordinaire, de plus la solution chloroformique du produit isolé additionnée d'acide sulfurique et de chlorure ferrique étendu, donne la réaction colorée caractéristique.

Autre réaction, commune à la plupart des cholestérines, que présente les cristaux que j'ai pu obtenir : une parcelle du produit, chauffée à feu nu, sur un couvercle de porcelaine avec une goutte d'acide azotique concentré donne une tache jaune qui, traitée par l'ammoniaque, avant refroidissement complet, prend une belle teinte rouge.

L'huile des semences de Datura renferme donc de la cholestérine.

DEUXIÈME PARTIE

SUR LES MATIÈRES GRASSES DE DEUX CHAMPIGNONS APPARTENANT A LA FAMILLE DES HYMENOMYCÈTES

I. *Historique.* — Dès 1811, Braconnot (1) signale la présence des matières grasses dans les champignons et donne, le premier, un procédé pour les extraire. Ce procédé consiste à exprimer le végétal frais pour le priver de son suc et à traiter le marc obtenu par de l'alcool bouillant. La solution alcoolique abandonne par refroidissement une matière cireuse qu'il appelle *adipocire* (2). Les eaux-mères alcooliques séparées de ce produit, sont évaporées; le produit de l'évaporation est formé, d'après Braconnot, par la matière grasse.

C'est par ce moyen qu'il retire un composé huileux d'un certain nombre de champignons, tels que l'*Agaricus volvaceus* (Bull.), l'*Hydnum repandum* (Linn.), l'*Hydnum hybridum* (Bull.), l'*Agaricus Cantharellus* (Pers.), le *Boletus pseudo-ignarius* (Bull.), le *Reticularia hortensis* (Bull.), le *Phallus impudicus* (Linn.).

De l'*Agaricus piperatus* (*Lactarius piperatus*, Fries) à suc laiteux, ce même savant extrait une matière grasse,

1. *Ann. de chim.* I, t. LXXIX, p. 265, 1811.
2. Nous avons vu plus haut, dans l'exposé général de ce travail, ce que l'on entendait par ce mot générique.

solide, blanche, à cassure lamelleuse, soluble dans l'éther qui l'abandonne, par évaporation, sous forme de cristaux semblables, dit-il, à ceux que donne le spermaceti traité de la même façon.

Deux ans plus tard, c'est-à-dire en 1813, Braconnot (1) continue ses recherches dans le même ordre d'idées et mentionne de nouveau l'existence de la matière grasse dans le *Boletus juglandis* (Bull.), dans le *Peziza nigra* (Bull.) et dans le *Nostoc paracelsus* (Geoff.).

A la même époque, Vauquelin (2) traite l'Agaricus campestris (Linn.), d'après le procédé Braconnot, en se servant d'alcool à 38°B bouillant (alcool à 90° centésimaux) et en retire une graisse molle, rouge, qui « *se réduit par la chaleur en fumées ayant l'odeur de la graisse ordinaire.* »

L'*agaricus bulbosus* (Linn.), *theiogalus* (Bull.), *muscarius* (Linn.), lui fournissent aussi une petite quantité d'huile.

Aucun des mémoires que je viens de citer ne traite de la composition chimique de ces graisses, il faut arriver jusqu'en 1856 pour avoir quelques données plus précises. A cette époque, Gobley (3), analysant le champignon de couches, en retire par l'éther une matière grasse dans la proportion de 0 gr. 25 °/₀ du poids du champignon desséché. Elle renfermerait, d'après lui, de l'acide margarique, de l'acide oléique, de la margarine et de l'oléine. Gobley obtient en même temps un produit cristallisé, auquel il donne le nom d'*agaricine* (4) et qu'il

1. *Ann. de chim.* (1), t. LXXXVII, p. 237, 1813.
2. *Ann. de chim.* (1), t. LXXXV, p. 5, 1813.
3. *Journ. de pharm. et de chimie* (3), t. XXIX, p. 81, 1856.
4. Le nom d'*agaricine* a été donné également : 1° à un alcali retiré de la fausse oronge que l'on avait encore appelé amanitine (Letellier), alcali, qui

considère comme une matière grasse particulière, se rapprochant de la cholestérine et fondant à 139°. Il la regarde comme identique à l'adipocire de Braconnot.

La même année, Lefort (1) signale aussi dans le champignon de couches une matière grasse butyreuse, jaune, fusible à 35°, soluble dans les alcalis. Exposée à l'air, elle se durcit et ne fond plus qu'à 60°.

En 1857, ce même chimiste (2) retire de la truffe comestible un produit gras demi solide, soluble dans les alcalis. Cette matière était très probablement formée d'acides gras libres, puisque Lefort retrouve, après décomposition de la solution alcaline par un acide, la graisse avec tous ses caractères et son même point de fusion. C'est ce qui lui a fait dire que cette graisse n'est pas saponifiable par les alcalis. Un autre fait vient confirmer cette hypothèse : c'est que pour extraire cette matière grasse, Lefort avait, au préalable, fait dessécher à l'air la truffe coupée en tranches minces et qu'il avait remarqué que, pendant la dessiccation, ce champignon prenait une odeur fétide et rance due, comme je le suppose, aux acides gras mis en liberté par une longue exposition à l'air du produit.

Boudier (3), en 1866, isole de l'*Amanita bulbosa* (Bull.) une matière grasse, jaune soufre, soluble dans l'alcool concentré. Sa solution éthérée laisse déposer, par concentration de la liqueur, des cristaux jaunâtres que l'auteur croit identiques à l'Agaricine de Goblet et, peut-être, à l'adipocire de Vauquelin. Boudier rapproche cette

n'est autre chose que la névrine ; 2° à une sorte de régime insoluble dans l'éther, retirée du polyporus officinalis (Schoonbrodt).

1. *Journ. pharm. et de chim.* (3), t. XXIX, p. 190, 1856.

2. *Journ. de pharm. et de chim.* (3), t. XXXI, p. 440, 1857.

3. *Des champignons au point de vue de leurs caractères usuels chimiques et toxicologiques*, Paris, 1866.

matière cristalline des substances résineuses. Les eaux-mères éthérées provenant de cette cristallisation donnaient, par évaporation du dissolvant, une matière grasse demi-solide baignant dans une huile fixe plus foncée.

Boudier retire des produits analogues de l'*Amanita muscaria* (Pers.), de l'*Agaricus campestris* (Linn.) et du *Boletus edulcis* (Bull.).

Dans ce même mémoire, ce savant mycologiste émet, le premier, l'opinion que le suc des Lactaires est constitué par un liquide albuminoïde tenant en suspension des résines solides, ce qui l'amène à étudier la résine du *Lactarius controversus* (Pers.), qui est un produit cristallisable, soluble dans les alcalis en donnant des composés qui ont l'apparence d'un savon. Je mentionne à dessein cette partie du travail de Boudier, car, dans le cours de mes recherches, la formation de ces savons de résine qui accompagnent toujours les savons constitués par les acides gras et oléique a rendu mes opérations analytiques beaucoup plus pénibles.

Fleury (1), en 1870 et Masing (2), en 1875, s'occupent de l'analyse de l'*Agaric blanc* des pharmaciens et portent exclusivement leurs recherches sur deux résines qu'ils sont parvenus à extraire de ce champignon. Ils ne font pas mention de la matière grasse.

L'étude faite par Thoerner (3), de quelques principes contenus dans l'*Agaricus integer* (Linn.), dont les résultats ont été publiés en 1879, offre un intérêt tout particulier en ce sens que l'auteur indique la présence, dans ce champignon, d'un acide cristallisé en aiguilles qui paraît,

1. *Journ. de pharm. et de chim.* (4), t. XI, p. 202, 1870.
2. *Journ. de pharm. et de chim.* (4), t. XXI, p. 279, 1875.
3. *Jour. de phar. et de chim.*, [5], t. I, p. 351, 1880.

dit-il, homologue de l'acide acétique. Il lui donne la formule $C^{30}H^{30}O^{4}$ avec un point de fusion de 70°.

Stohmer (1), en 1887, trouve dans la cèpe (*Boletus edulis* Bull.), des acides gras libres et de la graisse neutre, mais ne donne aucune indication sur leur composition.

La même année, Schmieder (2), reprenant les travaux de Fleury et de Masing, sur l'*Agaric blanc*, fait un analyse méthodique de ce champignon et y constate, entre autres produits, la présence :

1° d'un corps cristallisant en lames, fondant à 159°, qu'il regarde comme une cholestérine de formule $C^{52}H^{44}O^{2}, H^{2}O^{2}$;

2° d'une substance molle, cristallisée, fondant à 50° et dont la composition élémentaire correspond à celle de l'alcool éthalique ;

3° d'un acide de formule $C^{28}H^{24}O^{4}$;

4° d'un acide isomère de l'acide ricinolique, $C^{36}H^{34}O^{6}$.

Enfin, en 1889, M. Fritsch (3), a publié un travail assez étendu sur quelques champignons basidiomycètes et a signalé dans la matière grasse retirée du *Polysaccum Pisocarpium* (Fries), des acides volatiles, tels que l'acide formique, l'acide acétique et l'acide butyrique, et, comme acide fixe, de l'acide oléïque. L'auteur n'a pu isoler d'autre acide gras fixe, mais, le premier, il met en évidence dans le *Cantharellus cibarius* (Fr.), le *Boletus edulis* (Bull.) et le *Polysaccum Pisocarpium* (Fries), la présence de la lécithine et de la cholestérine.

On voit, par cette bibliographie aussi complète que possible, qu'aucun des travaux précédents ne donnent une analyse complète des matières grasses des champignons :

1. *Bot. Centralblatt.*, t. XXX, p. 210, 1887.
2. *Ueber Bestandtheile des Polyporus officinalis*, Thèse d'Erlangen, 1886.
3. *Arch. der Pharm.* [3], t. XXVII, p. 193, 1889.

le seul mémoire un peu intéressant à ce sujet, celui de Fritsch, cité plus haut, ne traitant qu'incidemment de la composition de ces matières. C'est pour combler cette lacune que j'ai étudié les graisses provenant de deux champignons du genre *Lactarius* (Fries) : le *Lactarius vellereus* (Fries) et le *Lactarius piperatus* (Scop.).

Je dois ces matières grasses à l'obligeance de M. Bourquelot qui m'a engagé à en faire l'étude.

TITRE PREMIER

MATIÈRE GRASSE DU LECTARIUS VELLEREUS (FRIES)

Cette graisse provenait du traitement de 4 kig. 275 grammes de champignons secs par de l'alcool à 85° bouillant.

La solution alcoolique distillée laisse un résidu qui abandonne à l'éther la matière grasse souillée de produits résineux. Le produit brut, tel qu'il m'a été remis par M. Bourquelot, pesait 270 grammes. Pour le purifier, je me suis servi d'éther de pétrole du commerce, que j'ai rectifié en le privant par des distillations fractionnées des parties bouillant au-dessus de 65°.

La solution concentrée de la matière grasse brute dans l'éther de pétrole est limpide, mais plus étendue, elle laisse déposer au bout de vingt-quatre heures *des matières résineuses brunes*. Après filtration et distillation du dissolvant, on obtient la graisse proprement dite, qui est desséchée à 100°. Le poids de la matière grasse ainsi purifiée est de 202 gr., ce qui représente un rendement de 4 gr. 72 pour 100 gr. du champignon desséché.

Elle se présente alors sous la forme d'une masse visqueuse brun noirâtre, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Elle possède une réaction acide et se durcit

en présence des vapeurs nitreuses. L'analyse de cette matière grasse comprend les opérations suivantes :

Chapitre I. — Recherche des acides gras combinés ;
(*a*) Acides gras fixes ;
(*b*) Acides gras volatiles ;

Chapitre II. — Recherche des acides libres ;

Chapitre III. — Recherche de la cholestérine ;

Chapitre IV. — Recherche de la lécithine.

CHAPITRE Ier

RECHERCHE DES ACIDES GRAS COMBINÉS.

a (*Acides gras fixes*). — 25 grammes de matières grasses sont dissous dans un litre d'alcool à 90° additionné de 6 grammes de soude pure. Après deux heures d'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, la saponification du produit est complète. L'alcool est distillé, le savon sodique est dissous dans l'eau, puis précipité par addition de sel marin. Les caux-mères baignant le savon sont concentrées au bain-marie en consistance sirupeuse; le produit restant est ensuite traité par un mélange de deux volumes d'alcool absolu et de 1 volume d'éther. La solution éthéro alcoolique filtrée et évaporée donne un extrait coloré qui, dissous dans une petite quantité d'eau, donne des vapeurs d'acroléine sous l'influence de la chaleur et du bisulfate de potasse. Les eaux-mères de la saponification renferment donc de la *glycérine*.

Le savon, qui est brun foncé, est dissous dans l'eau bouillante, puis décomposé au bain-marie par l'acide sulfurique étendu.

Il se sépare une huile noirâtre qui se solidifie en partie par le refroidissement. Elle est formée par les acides gras fixes mis en liberté. Ces derniers sont séparés du liquide aqueux qui servira à la recherche des acides gras volatils.

Les acides fixes, soigneusement lavés à l'eau distillée

chaude pour les priver de toute trace d'acide sulfurique qui, dans les traitements ultérieurs, pourrait les éthérifier, sont dissous dans l'alcool à 90° bouillant.

Par refroidissement, il se dépose une masse solide de cristaux en aiguilles. Ces cristaux, essorés et lavés avec un peu d'alcool froid, sont soumis à une seconde cristallisation. Le produit après dessication dans le vide, présente un éclat nacré et entre en fusion à 69-70°.

Les eaux-mères alcooliques colorées provenant de cette opération sont saturées par une solution aqueuse de soude, l'alcool est distillé et le savon alcalin dissous dans l'eau est précipité par le sous-acétate de plomb. Le savon de plomb obtenu est lavé à l'eau distillée bouillante, puis séché dans le vide. On le pulvérise et on l'épuise par de l'éther qui le dissout en partie. La solution éthérée, séparée du résidu insoluble, est agitée avec de l'acide chlorhydrique diluée, l'éther surnageant est décanté et distillé. On obtient une huile brune qui, comme on va le voir, est constituée par l'acide oléïque.

On sature cette huile par une solution aqueuse d'ammoniaque et on précipite la liqueur par le chlorure de baryum. Le précipité barytique qui en résulte, lavé à l'eau bouillante, prend l'état pâteux, indice d'une altération de l'acide oléïque par oxydation et formation d'acide oxyoléïque.

Néanmoins, j'ai pu obtenir par traitement à l'alcool bouillant de ce précipité desséché un peu d'oléate de baryte pur et cristallisé, ce qui m'a permis de déterminer le poids moléculaire de l'acide combiné et de le caractériser.

Voici les résultats de cette analyse :

			Trouvé	Calculé pour $C^{36}H^{33}BaO^{4}$
Matière . . .	0,286			
$BaSO^{4}$	0,093	Ba %	19,31	19,54

On voit donc, en comparant les chiffres théoriques avec le résultat obtenu, que le produit huileux dont le sel de plomb est soluble dans l'éther est bien constitué par de l'acide oléique. La partie insoluble dans l'éther est décomposée par l'acide chlorhydrique, elle donne le même produit cristallisé que celui dont il a été question plus haut et qui fond à 70°.

Je vais maintenant décrire les différents traitements effectués sur cette dernière matière.

Tout d'abord, elle est soumise à quatre cristallisations fractionnées par dissolution dans l'alcool à 90° et concentration de la liqueur, on obtient, dans chaque fraction, des cristaux dont le point de fusion est invariable, c'est-à-dire compris entre 69°,5 et 70°. Ce fait permet déjà de supposer que les cristaux obtenus sont constitués par le même acide gras.

Pour déterminer la nature de cet acide cristallisé, j'ai recours à la méthode des précipitations fractionnées à l'acétate de baryte.

A cet effet, 2 gr. 50 de la matière grasse cristallisée sont dissous dans une quantité d'alcool à 90° suffisante pour que la dissolution soit complète à la température du laboratoire. La liqueur alcoolique, portée à l'ébullition, est précipitée par une solution aqueuse bouillante d'acétate de baryte renfermant une quantité de ce sel correspondant au vingtième environ du poids des acides gras (0 gr. 125 de $C^{4}H^{3}BaO^{4}$ dissous dans 2 cent. cubes d'eau distillée). Au bout de 24 heures, le précipité obtenu

est recueilli, lavé à l'alcool et desséché à 100°. Ce précipité a une apparence cristalline et nacrée.

Dans les eaux-mères alcooliques, on fait une deuxième précipitation à l'acétate de baryte et ainsi de suite, en opérant toujours dans les mêmes conditions jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus de précipité.

Dans chacun des précipités barytiques, on dose le baryum. On prend en même temps le point de fusion de l'acide combiné.

Première précipitation

Matière . . . 0,327 $BaSO^4$ 0,106 Ba °/₀ 19,05
Point de fusion de l'acide, 70°.

Deuxième précipitation

Matière . . . 0,168 $BaSO^4$ 0,055 Ba °/₀ 19,21
Point de fusion de l'acide, 69°,5.

Troisième précipitation

Matière . . . 0,165 $BaSO^4$ 0,054 Ba °/₀ 19,23
Point de fusion de l'acide, 69°-70°.

Quatrième précipitation

Matière . . . 0,225 $BaSO^4$ 0,073 Ba °/₀ 19,28
Point de fusion de l'acide, 69°-70°.

Cinquième précipitation

Matière . . . 0,219 $BaSO^4$ 0,072 Ba °/₀ 19,31
Point de fusion de l'acide, 69°-70°.

Sixième précipitation

Matière . . . 0,238 $BaSO^4$ 0,078 Ba °/₀ 19,40
Point de fusion de l'acide, 69-70.

Septième précipitation

Matière . . . 0,244 $BaSO^4$ 0,080 Ba % 19,27
Point de fusion de l'acide, 69°-70°.

Huitième précipitation

Matière . . . 0,211 $BaSO^4$ 0,070 Ba % 19,50
Point de fusion de l'acide, 69°-70°.

La neuvième précipitation a donné si peu de produits que je n'ai pu en faire l'analyse.

Après neuf précipitations successives, la liqueur alcoolique, ne précipitant plus par une nouvelle addition d'acétate de baryte, est distillée. Il reste un petit résidu cristallin qui, lavé avec un peu d'eau, est acidifié par l'acide chlorhydrique et chauffé au bain-marie. L'acide gras surnageant est séparé par agitation avec l'éther. Le produit de l'évaporation de la liqueur éthérée est remis à cristalliser dans l'alcool chaud qui donne, par refroidissement, des cristaux qui fondent à 70°, comme ceux des précipitations précédentes.

En résumé, les résultats de ces analyses montrent que la quantité de baryum trouvée dans les sels de baryte obtenus, se rapproche de la composition théorique de stéarate de baryte; de plus, l'acide isolé a le même point de fusion que l'acide stéarique. La matière cristallisée provenant de la saponification de la matière grasse du *Lactarius vellereus* est donc constituée par un seul acide, l'*acide stéarique*.

(*b*) *Acides gras volatils*. — La liqueur acide provenant de la séparation des acides gras mis en liberté dans le savon sodique, est saturée par du carbonate de soude et évaporée à siccité. Le résidu salin traité par l'acide sul-

furique dilué est distillé. Le liquide qui passe à la distillation est acide et possède une odeur qui fait déjà prévoir la présence de l'acide butyrique.

Un dosage acidimétrique de la partie distillée, effectué avec une solution de baryte titrée, donne, pour 100 grammes de graisse, une proportion d'acide égale à 1 gr. 068, évaluée en acide butyrique.

Cette solution des acides volatils ainsi saturée par la baryte, est évaporée au bain-marie. Elle laisse un résidu sur lequel on effectue les réactions suivantes :

1° Une parcelle du produit réduit, surtout à l'ébullition, l'azotate d'argent ammoniacal et le sublimé corrosif, ce qui indique la présence de l'*acide formique* ;

2° Une autre partie du résidu salin chauffée au rouge, dans un tube à essais, avec son poids d'anhydride arsénieux, exhale l'odeur repoussante et caractéristique du cacodyle, réaction de l'*acide acétique ;*

3° Enfin, on caractérise aisément la présence de l'*acide butyrique* en chauffant un peu du produit avec de l'acide sulfurique et de l'alcool ; on obtient, dans ces conditions, de l'éther butyrique reconnaissable à son odeur.

La matière grasse du *Lactarius vellereus* contient donc, comme acides volatils de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide butyrique.

CHAPITRE II

RECHERCHE DES ACIDES LIBRES.

L'acidité de la matière grasse m'a conduit à rechercher les acides libres. Pour effectuer cette recherche, il est nécessaire de transformer les acides libres seuls en sels alcalins solubles dans l'eau qu'on sépare ensuite de la graisse neutre. Le point délicat était donc d'éviter, dans cette opération, toute saponification de la matière grasse elle-même.

Voici le procédé que j'ai employé ; on verse 5 grammes de graisse dans un grand flacon contenant deux litres d'eau distillée, additionnée de quelques gouttes de phtaléïne du phénol et on ajoute, en agitant continuellement, une solution étendue et titrée de soude et cela, goutte à goutte, de façon à éviter l'alcalinité de la liqueur. On s'arrête à la première goutte de liqueur qui amène la coloration du réactif. Il a fallu ainsi, pour saturer les acides libres de 5 grammes de matières grasses, 0 gr. 40 de $NaHO^2$.

La solution savonneuse obtenue, filtrée sur un filtre mouillé, est décomposée par l'acide sulfurique dilué. A la surface du liquide, vient surnager un produit huileux coloré qui est formé d'acide oléique altéré et oxydé. En effet, le sel de plomb que l'on obtient avec cet acide devient visqueux à la température de l'eau bouillante.

Dans la crainte que l'acide stéarique libre, si la graisse

en contenait, ne fût pas dissous en liqueur alcaline aussi faible, j'ai fait digérer au bain-marie 5 grammes de nouvelle matière grasse avec une solution étendue de carbonate de soude qui ne décompose pas les glycérides. La solution, filtrée au papier mouillé, ne contenait que le sel de soude de l'*acide oléique*. Cet acide existe donc bien seul à l'état libre dans la matière grasse du *Lactarius vellereus*.

CHAPITRE III

RECHERCHE DE LA CHOLESTÉRINE.

On effectue une nouvelle saponification de 30 grammes de graisse au moyen de la soude alcoolique.

Dans la solution, on fait passer un courant d'acide carbonique pour transformer l'excès de soude en carbonate. L'alcool est distillé ; le savon obtenu, desséché entre 40° et 45°, est pulvérisé, puis mélangé avec du sable lavé. Le tout est épuisé par de l'éther pur. Après évaporation de la liqueur éthérée, il reste un extrait coloré qui est dissout dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, il se sépare des cristaux sous forme de tables rhomboédriques fondant à 135°-137° qui paraissent identiques à la *phytostérine* de Hesse.

Un fragment de ces cristaux chauffé avec une goutte d'acide azotique concentré, donne une tache jaune qui, traitée par l'ammoniaque, prend une teinte rouge. Une autre parcelle de la substance est additionnée de quelques gouttes d'un mélange de deux volumes d'acide chlorhydrique avec un volume de perchlorure de fer étendu. On obtient, par évaporation de la liqueur, des colorations variant du rouge au violet.

Les cristaux que j'ai isolés ressemblent donc par ces deux réactions à la cholestérine animale, mais néanmoins en diffèrent par la même réaction qui a servi à

M. Tanret (1), pour différencier l'ergostérine de la cholestérine animale. Tandis que cette dernière, traitée par l'acide sulfurique concentré, se colore en rouge brun et est incomplètement dissoute, et que le chloroforme ajouté au mélange devient jaune orangé, puis vire à l'air au rouge et au violet, l'ergostérine et le produit que j'ai obtenu se dissolvent, au contraire, complètement, dans l'acide sulfurique concentré en donnant une coloration rouge et le chloroforme agité avec le mélange reste incolore.

Si la substance que j'ai extraite ressemble, de ce côté, à l'ergostérine, elle en diffère par son point de fusion. Le peu de produit que j'ai pu isoler ne m'a pas permis de prendre son pouvoir rotatoire. Je montrerai plus loin que le principe provenant de la matière grasse du *Lactarius piperatus* a, en plus de cette réaction particulière, tous les autres caractères de l'ergostérine de M. Tanret, c'est-à-dire le même point de fusion et le même pouvoir rotatoire.

1. *Journ. de pharm. et de chim.* (5), t. XIX, p. 225, 1898.

CHAPITRE IV

RECHERCHE DE LA LÉCITHINE.

On sait que la lécithine est un composé soluble dans l'éther qui, sous l'influence des alcalis, se décompose en acide gras, acide phosphoglycérique et névrine. Il suffira donc de mettre en évidence l'acide phosphorique dans l'extrait éthéré des champignons, c'est-à-dire dans la matière grasse pour conclure à la présence de la lécithine, les combinaisons minérales de l'acide phosphorique n'étant pas solubles dans l'éther.

Par conséquent, la graisse additionnée de soude pure est calcinée en présence d'azotate de potasse. Les cendres obtenues épuisées par l'eau et saturées par l'acide azotique renferment une notable proportion d'acide phosphorique que j'ai caractérisé par ses réactions ordinaires : précipité jaune avec le molybdate d'ammoniaque, formation du phosphate ammoniaco-magnésien.

La matière grasse du *Lactarius vellereus* contient donc très probablement de la *lécithine*.

Proportion relative des acides stéarique et oléique. — On effectue ce dosage sur une autre partie de la graisse qui fournit, après sa saponification, 75 gr. 25 0/0 d'acides fixes composés, comme on vient de le voir, d'acide oléïque et d'acide stéarique. L'acide oléïque est séparé de l'acide cristallisable par un mélange d'alcool et d'acide acétique, d'après le procédé indiqué par David (1) ; on obtient pour 100 gr. de graisse :

Acide stéarique.	4 gr. 76.
Acide oléique (impur). . . .	70 gr. 49.

1. *Comptes-rendus Ac. des Sc.*, t. LXXXVI, p. 1416, 1878.

TITRE II

III. MATIÈRE GRASSE DU LACTARIUS PIPERATUS (SCOP.).

M. Bourquelot a extrait cette graisse en employant le procédé que j'ai décrit précédemment pour l'obtention de la matière grasse du *Lactarius vellereus*.

Le produit brut que m'a remis M. Bourquelot pesait 205 grammes. Après purification à l'éther de pétrole, le poids n'est plus que de 162 grammes. Cette matière grasse provenait du traitement de 3 k. 425 gr. de champignons secs. Le rendement est donc de 4 gr. 72 de graisse pour 100 gr. du champignon desséché. On verra dans la suite du travail que cette purification est incomplète et que l'éther de pétrole a encore entraîné à l'état de dissolution une certaine quantité de produits résineux qui m'ont obligé à apporter plusieurs modifications dans la marche des opérations que j'avais adoptée pour l'analyse de la graisse du *Lactarius vellereus*.

La matière grasse du *Lactarius piperatus* a les mêmes propriétés physiques que celle du *Lactarius vellereus*, et comme cette dernière se durcit en présence des vapeurs nitreuses.

CHAPITRE Ier.

RECHERCHE DES ACIDES GRAS COMBINÉS.

a) Acides gras fixes. — 50 grammes de la graisse sont saponifiés par 12 grammes de soude en solution alcoolique. L'alcool est distillé, le savon dissous dans l'eau bouillante est précipité par addition de sel marin.

On constate, comme plus haut, la présence de la *glycérine* dans les eaux-mères baignant le savon. Le savon obtenu est brun noirâtre, grumeleux et si on essaie de mettre en liberté les acides gras par l'acide sulfurique dilué à la chaleur du bain-marie, il surnage un produit huileux mélangé de flocons brunâtres. Ces flocons sont constitués par les matières résineuses acides que l'éther de pétrole a encore dissous et qui, dans la saponification, ont formé des savons de résine. Comme le mélange de ces derniers avec les savons à acides gras rend les traitements ultérieurs plus pénibles, j'ai eu recours au procédé suivant pour les séparer. Le savon brut précipité par le sel marin est desséché à 100°, pulvérisé et mélangé avec du sable lavé. Le tout est épuisé par de l'éther qui dissout les matières colorantes et la presque totalité des produits résineux combinés à la soude. De plus, cette solution éthérée sera utilisée plus tard pour la recherche de la cholestérine. Après ce traitement, le savon proprement dit, insoluble dans l'éther est en partie décoloré. On le

dissout dans l'eau bouillante, les acides gras sont mis en liberté par l'acide sulfurique dilué.

Les acides gras fixes, soigneusement lavés à l'eau distillée chaude, sont dissous dans l'alcool à 90° bouillant. Il se sépare, par refroidissement des cristaux qui, après plusieurs cristallisations, fondent à 70°. Les eaux-mères alcooliques provenant de cette opération sont soumises à des traitements semblables à ceux qui ont été exposés précédemment et sur lesquels je ne reviendrai pas.

Elles contiennent, outre le produit fondant à 70°, de l'*acide oléique* moins altéré que celui que j'ai isolé du *Lactarius vellereus*. En effet, j'ai pu obtenir une quantité beaucoup plus grande d'oléate de baryte pur et cristallisé.

Ce sel soumis à l'analyse a donné les résultats suivants :

0 gr. 225 de matière ont donné... 0 gr. 075 de $BaSO^4$.

	trouvé	Calculé pour $C^{36}H^{33}BaO^4$
Soit...	19,55 °/₀ Ba.	19,54 °/₀ Ba.

Les cristaux qui fondent à 70°, purifiés de toute trace d'acide oléique, sont soumis à des cristallisations fractionnées dans l'alcool fort. Deux grammes de ce produit sont ainsi séparés en quatre fractions cristallines. Dans chacune d'elles, le point de fusion est invariable (69°5-70°).

Comme dans le cas du *Lactarius vellereus*, je soumets ce produit à la méthode des précipitations fractionnées à l'acétate de baryte. Dans une opération, portant sur 2 gr. de matière cristallisée, sept parties ont été précipitées successivement. D'une part, je prends le point de fusion de l'acide combiné dans chacun des précipités barytiques ; d'autre part, j'effectue les dosages de baryte pour chaque sel formé.

Première précipitation

Point de fusion de l'acide, 70°.

		Trouvé		Calculé pour $C^{36}H^{35}BaO^{4}$	
Matière. . . .	0,164	Ba °/₀	19,02	Ba °/₀	19,48

Deuxième précipitation

Point de fusion de l'acide, 70°.

Matière. . . .	0,125	Ba °/₀	19,28	Ba °/₀	19,48

Troisième précipitation

Point de fusion de l'acide, 70°.

Matière. . . .	0,225	Ba °/₀	19,33	Ba °/₀	19,48

Quatrième précipitation

Point de fusion de l'acide, 70°.

Matière. . . .	0,409	Ba °/₀	19,24	Ba °/₀	19,48

Cinquième précipitation

Point de fusion de l'acide, 70°.

Matière. . . .	0,242	Ba °/₀	19,17	Ba °/₀	19,48

Sixième précipitation

Point de fusion de l'acide, 70°.

Matière. . . .	6,240	Ba °/₀	19,35	Ba °/₀	19,48

Septième précipitation

Point de fusion de l'acide, 70°.

Le peu de produit obtenu dans cette dernière précipitation ne m'a pas permis d'effectuer le dosage.

Ces précipités renferment donc la même quantité de baryum que le stéarate (théorie, 19,48 0/0) ; de plus,

l'acide qu'ils fournissent a précisément le point de fusion de l'*acide stéarique* pur.

L'analyse élémentaire de cet acide vient corroborer ces résultats ; en effet, il a donné à la combustion :

		Trouvé		Théorie pour $C^{36}H^{36}O^{4}$	
Substance . .	0,320				
CO^2	0,891	C %	75,90	C %	76,05
HO	0,371	H %	12,88	H %	12,67

L'acide stéarique existe donc dans la graisse du *Lactarius piperatus*.

(*b*). *Acides gras volatils.* — 25 grammes de la matière grasse sont saponifiés par une solution alcoolique de soude ; l'alcool est distillé. Le savon proprement dit, mélangé des savons de résine, traité par l'acide sulfurique, donne les acides gras et les résines qui sont séparés par le filtre. La liqueur acide filtrée, saturée par le carbonate de soude, est évaporée à siccité. Le résidu salin, additionné d'acide sulfurique dilué, est distillé. Dans les produits de la distillation, on décèle facilement par les procédés indiqués plus haut la présence de l'*acide formique*, de l'*acide acétique* et de l'*acide butyrique*.

CHAPITRE II

RECHERCHES DES ACIDES LIBRES.

Pour cette partie analytique, je renouvelle avec la graisse du *Lactarius piperatus* toutes les opérations effectuées sur celle du *L. vellereus*. Il résulte de cette recherche que l'acide oléïque et l'acide stéarique existent tous deux à la fois à l'état d'acides libres et à l'état de glycérides dans la matière grasse du *Lactarius piperatus*.

CHAPITRE III

RECHERCHE DE LA CHOLESTÉRINE.

En présence des difficultés que j'ai rencontrées pour isoler ce produit, j'ai dû modifier en partie les traitements suivis dans l'étude du *Lactarius vellereus*. En effet, si, comme je l'ai fait précédemment, je saponifie 50 grammes de la matière grasse du *L. piperatus* par la soude avec saturation de l'excès d'alcali au moyen d'un courant d'acide carbonique, j'obtiens, en traitant par l'éther, le savon desséché, une solution très colorée.

Après évaporation de l'éther, il reste un extrait abondant, noir, résineux, qui empêche toute cristallisation de la cholestérine. L'explication de cet insuccès est facile : les résines acides qui souillent la matière grasse et que l'éther de pétrole n'a pu séparer, se combinent à la soude pendant la saponification ; le courant d'acide carbonique employé pour saturer l'excès d'alcali met ces substances résineuses en liberté. Ces dernières se dissolvent dès lors dans l'éther en même temps que la cholestérine. L'emploi d'autres dissolvants, tels que le chloroforme, le sulfure de carbone et l'éther de pétrole, dans le but d'opérer uue séparation, ne donne pas de meilleurs résultats.

Devant ces essais infructueux, j'ai eu recours à une autre méthode. J'ai utilisé la facilité avec laquelle ces résines donnent, en présence des alcalis, des combinai-

sons solubles dans l'eau. J'ai donc soumis l'extrait éthéré provenant du traitement du savon brut desséché à l'action dissolvante d'une solution faible de soude. La liqueur obtenue a été agitée avec une grande quantité d'éther. L'éther surnageant, décanté et distillé, laisse un petit résidu rempli de fines aiguilles. Ces cristaux sont purifiés par dissolution dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, il se dépose des tables rhomboédriques d'un aspect nacré; elles constituent la cholestérine du *Lactarius piperatus*.

On voit donc que, de cette façon, la cholestérine pourra être retirée directement de l'extrait éthéré provenant de la purification du savon. Il suffira, en effet, de traiter cet extrait par l'eau distillée qui dissoudra les savons de résine et d'agiter le liquide avec de l'éther qui entraînera la cholestérine.

Comme je l'ai dit plus haut, cette cholestérine a toutes les propriétés physiques et chimiques du produit que Tanret a retiré de l'ergot de seigle et qu'il appelle ergostérine. Elle fond comme cette ergostérine à 154° et, comme elle, se colore à l'air en devenant odorante. Elle donne des réactions colorées identiques à celles que j'ai décrites pour la cholestérine du *Lactarius vellereus*.

J'ai montré que ces réactions étaient en tout point semblables à celles du produit de Tanret. De plus, la cholestérine du *Lactarius piperatus* dévie fortement à gauche le plan de la lumière polarisée. Son pouvoir rotatoire a été déterminé à la lumière du sodium avec un tube de 5 centimètres.

Poids de la substance employée : 0 gr. 10.

Volume de la solution chloroformique : 10 cent.cubes.

Observation au tube de 5 centimètres : $\alpha = -31'$,

d'où $$\alpha_D = \frac{0,516 \times 10}{0,5 \times 0,10} = -103°2.$$

Le pouvoir rotatoire de cette cholestérine est donc de — 103°2, celui de l'ergostérine étant — 114°. Je ferai remarquer que n'ayant qu'une très petite quantité de matière, j'ai dû opérer cette détermination sur une solution chloroformique très faible et la plus petite erreur commise dans les lectures justifie bien cet écart entre les deux chiffres.

La cholestérine du *Lactarius piperatus* paraît donc identique à l'ergostérine de Tanret. D'après cet auteur, la composition de cette substance cristallisée est différente de la cholestérine animale ; il la représente par la formule $C^{52}H^{40}O^2, H^2O^2$.

CHAPITRE IV

RECHERCHE DE LA LÉCITHINE.

Comme dans le cas du *Lactarius vellereus* et pour les raisons que j'ai mentionnées plus haut, la matière grasse du *L. piperatus*, additionnée de soude pure, est calcinée avec l'azotate de potasse. Le produit est repris par l'eau distillée. La solution, saturée par l'acide azotique, donne avec le molybdate d'ammoniaque le précipité caractéristique de l'acide phosphorique.

J'ai pu déterminer, à l'aide de la liqueur titrée d'acétate d'urane la quantité d'acide phosphorique anhydre contenue dans cette graisse.

Deux dosages, portant chacun sur deux grammes de matière grasse m'ont donné les résultats suivants :

1° 0 gr. 0344 d'acide phosphorique anhydre ;

2° 0 gr. 0342 — —

soit pour 100 grammes de graisse ;

1° 1 gr. 74 d'acide phosphorique anhydre ;

2° 1 gr. 71 — —

La matière grasse du *L. piperatus* contient donc 1 gr. 725 d'acide phosphorique 0/0 (moyenne de deux dosages) provenant de la *lécithine* puisque c'est le seul composé phosphoré soluble dans l'éther de pétrole employé à l'extraction de cette graisse.

En résumé, les matières grasses du *Lactarius vellereus*

et du *Lactarius piperatus* ont donc une composition chimique presque identique. Elles contiennent :

1° les acides oléïque et stéarique à l'état libre et à l'état de glycérides ;

2° les acides gras volatils : acide formique, acide acétique et acide butyrique ;

3° de la cholestérine ;

4° de la lécithine.

Ces graisses renferment chacune une cholestérine différant nettement, comme je l'ai montré, de la cholestérine animale. De plus, le produit cristallisé extrait du *Lactarius piperatus* paraît être identique à l'ergostérine de Tanret. Ces deux substances ont, en effet, le même point de fusion, le même pouvoir rotatoire et donnent une même réaction colorée bien différente de celle que l'on obtient, dans les mêmes conditions, avec la cholestérine animale.

Enfin, je ferai remarquer la forte proportion d'acide phosphorique provenant de la décomposition de la lécithine renfermée dans les deux matières grasses étudiées.

TROISIÈME PARTIE

MATIÈRE GRASSE DE L'AVOINE

CHAPITRE I

EXTRACTION

Ce corps gras a été extrait dans le laboratoire de Péligot qui s'est occupé de la composition chimique des céréales ; M. Jungfleisch, titulaire actuel de la chaire de ce savant au Conservatoire des arts et métiers, a bien voulu me remettre ce produit pour en faire l'étude analytique.

D'après les indications données (1), cette matière grasse provient du traitement à l'éther anhydre des graines d'avoine préalablement desséchées et pulvérisées. Elle se présente sous la forme d'une masse visqueuse, brun-noirâtre, et possédant une odeur rance tellement prononcée qu'elle me fait croire que son extraction remonte à une date éloignée.

Pour la purifier, je l'ai traitée par l'éther de pétrole rec-

1. Péligot, *Traité de Chimie analytique, appliquée à l'Agriculture.*

tifié, ce dissolvant n'en dissout qu'une partie et laisse à l'état insoluble un produit floconneux très coloré.

Après filtration et distillation de la solution éthérée, on obtient une matière grasse, butyreuse, blanc jaunâtre et très homogène. Elle conserve toujours son odeur rance, elle est acide au papier de tournesol. Son point de fusion est de 40°5-41°.

CHAPITRE II

SAPONIFICATION

On saponifie 10 gr. de graisse par de la soude en solution alcoolique. Après distillation de l'alcool, le savon alcalin dissous dans l'eau bouillante, est additionné d'acide sulfurique dilué. On sépare les acides gras décomposés qui, lavés à l'eau distillée chaude et desséchés dans le vide, fondent a 52-53°.

(*a*) *Acides gras volatils*. — Les eaux mères acides résultant de cette décomposition, augmentées des eaux de lavages, serviront à la recherche des acides gras volatils solubles (A).

Tout d'abord, les acides gras solides fondant à 52-53°, sont distillés avec une petite quantité d'eau, le liquide qui passe à la distillation est acide et très odorant, audessus surnage un produit huileux se concrétant par le refroidissement. Celui-ci, recueilli sur un filtre mouillé, est dissous dans l'alcool à 60°; la solution alcoolique concentrée, additionnée d'eau, laisse déposer des aiguilles cristallines fondant à 30°, un peu solubles dans l'eau bouillante. Le peu de produit que j'ai pu recueillir ne

m'a pas permis d'en faire l'analyse. Quoi qu'il en soit, son point de fusion, sa solubilité et son odeur de bouc nous indiquent que cet acide est très probablement de l'acide caprique.

Les eaux mères acides (A), résultant de la décomposition du savon précédent, sont saturées par le carbonate de soude et évaporées à siccité. Le résidu salin, additionné d'acide sulfurique dilué, est distillé. Le produit opalescent et acide, provenant de cette distillation est, après filtration sur un filtre mouillé, neutralisé par l'eau de baryte, la solution est ensuite évaporée à sec.

On obtient un résidu de sels barytiques presque entièrement soluble dans l'eau bouillante. Cette solution concentrée, par évaporation dans le vide, donne un liquide sirupeux au sein duquel se forme des lames nacrées de butyrate de baryte.

Ce sel a en effet, donné à l'analyse :

Analyse

Matière	0,302	
$BaSO^4$	0,237	
	trouvé	Calculé pour $C^8H^8O^4$
Ba %.	44,40.	44,05

(*b*) *Acides gras fixes*. — Les acides bruts, privés des acides volatils, sont soumis à des traitements semblables à ceux qui ont été effectués sur les corps gras précédemment étudiés. On les sépare ainsi en acides liquides dont les sels de plomb sont solubles dans l'éther et en acides gras proprement dits, dont les sels de plomb sont insolubles dans ce même véhicule.

Par ces opérations identiques à celles que j'ai effectuées sur les corps gras des champignons, j'obtiens, avec l'acide liquide isolé des sels de plomb solubles dans l'é-

ther, un sel barytique, pur et cristallisé dans la proportion de baryum est celle de l'oléate de baryte.

Analyse

Matière		0,247
$BaSO^4$		0,082
	trouvé	Calculé pour $C^{36}H^{33}BaO^4$
Ba $^0/_0$	19,51	19,54

Pour déterminer la nature des acides gras proprement dits, isolés des sels de plomb insolubles dans l'éther, on les traite par la méthode des précipitations fractionnées à l'acétate de baryte.

Dans une expérience portant sur 2 gr. 50 de matière, on obtient 6 fractionnements successifs.

Dans chacun des précipités barytiques, on dose la proportion de baryum et on détermine le point de fusion de l'acide combiné.

Analyses

1re	Précipitation.	Ba $^0/_0$	21,02	Point de fusion de l'acide	61°5
2e	—	Ba $^0/_0$	21,06	—	62°
3e	—	Ba $^0/_0$	21,17	—	62°
4e	—	Ba $^0/_0$	21,11	—	62°
5e	—	Ba $^0/_0$	21,07	—	62°
6e	—	Ba $^0/_0$	21,09	—	62°

Il est facile de voir que ces sels renferment la même quantité de baryum que le palmitate qui, théoriquement, contient 21,17 de Ba $^0/_0$, de plus l'acide isolé a exactement le point de fusion de l'acide palmitique.

La solution alcoolique, résultant de ces différentes précipitations, est distillée. Le résidu peu abondant est essentiellement formé par du palmitate de baryte.

Donc, la saponification de la graisse d'avoine donne comme acides fixes, de l'acide palmitique et de l'acide oléique.

CHAPITRE III

RECHERCHE DE LA CHOLESTÉRINE

Pour cette partie analytique, j'effectue une nouvelle saponification de 10 gr. de matière grasse. Le savon alcalin, dissous dans l'eau bouillante, est précipité par addition de sel marin ; on le dessèche entre 40° et 45° et on le mélange avec du sable lavé. Le produit est ensuite épuisé par l'éther sec, la solution éthérée, évaporée, laisse déposer quelques fines aiguilles cristallisant dans l'alcool bouillant en lames rhomboédriques identiques à celles de la cholestérine animale. De plus la solution chloroformique de ce produit cristallin donne, avec l'acide sulfurique et le perchlorure de fer, la réaction caractéristique des cholestérines animale et végétale.

En résumé, la matière grasse de l'avoine que je viens d'étudier, contient :

1° Les acides butyrique, caprique, palmitique et oléique ;

2° De la cholestérine.

Paris. Imprimerie des Écoles, H. JOUVE, 15, rue Racine.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. le professeur E. JUNGFLEISCH, à l'École supérieure de Pharmacie.

Paris, Imprimerie de la Faculté de Médecine, H. JOUVE, 15, rue Racine.